



TITLE:

1.I-VII族混晶の基礎吸収スペクトル (講義ノート,「非周期系物性の基礎 理論」基研研究会報告)

AUTHOR(S):

中井, 祥夫

CITATION:

中井, 祥夫. 1.I-VII族混晶の基礎吸収スペクトル(講義ノート,「非周期系物性の基礎理論」基研研究会報告). 物性研究 1967, 8(6): F3-F11

ISSUE DATE:

1967-09-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/86093>

RIGHT:

1. I-VII族混晶の基礎吸収スペクトル

京大教養 中井祥夫

母体の光スペクトルが、ある程度詳しく調べられている場合、それに微量（0.1 mol% 以下）の不純物を混ぜた時生じるスペクトルの変化を調べることは、古くから、多くの場合について詳しい研究がされている。しかし、二種類以上の物質を、いろいろの濃度にわたって混ぜ合せた場合については、今まであまり徹底的には研究されていない。従来は、むしろ、現象論的に母体のバンド構造を調べるのに、混晶を作って、その吸収スペクトルの対応から論じられた例が多い。 Ge-Si の混晶はそのよい例で、混晶の光スペクトル（吸収・反射）は、母体のバンド構造を推定するのに大きな貢献をした。

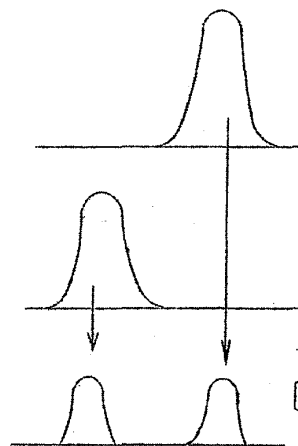
しかし、微量不純物によって発生する局所的な光学定数の変化が、不純物の濃度をどんどん増していった場合に、どのような振舞いを経て、ついにはバンド的な性質を持つに到るかという問題は、理論的にも、実験的にも詳しく研究された例が少なく、今後は重要な課題となるであろう。

母体のスペクトルがわかっている時、混晶で生じるスペクトルは、一応、次のように分類することができる。

1. 自己主張型：

母体で見られた吸収ピークが、混ぜ合せた時にも出現（persist）する。

（左図参照）



母体 (A)

母体 (B)

混晶

〔自己主張型〕

ただし、ピーク的位置は、母体のものから shift しており、shift の度合は、濃度の関数として、一意的に定まる。

次に例をあげる。

- ① アルカリハライドでハロゲンを置換した場合、代表例は $\text{KCl} + \text{KBr}^{(1)}$ 系である。

② 微量の不純物によって生じる吸収，代表例は

(i) アルカリハライド Tl 螢光体

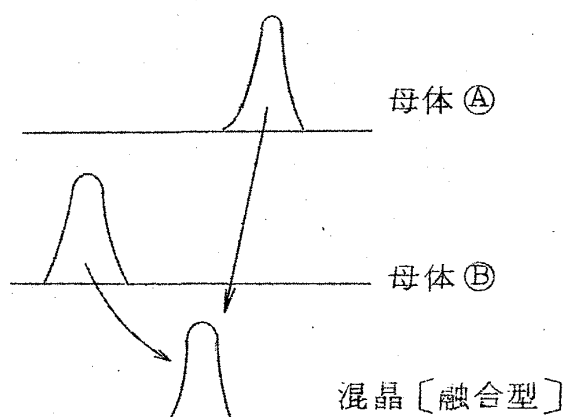
(ii) 微量 (1 mol% 以下) の I を含む $KCl^{(2)}$ 又は $KBr^{(2)}$

II. 融合型:

混ぜ合せた時に，母体で見られた吸収ピークが如何なる濃度に於ても，もしくは，かなりの濃度領域において単一のピークにとけあって (amalgamate) しまう。
(左図参照)

勿論，この単一のピークの位置は，濃度の関数として一意的に定まる。

次に例をあげる。



① アルカリハライドで，アルカリ成分を置換した場合。代表例は，

(i) $KI + RbI^{(3)}$

$KBr + RbBr^{(4)}$

$KCl + RbCl^{(5)}$

(ii) $KI + NaI^{(6)}$

$KBr + NaBr^{(4)}$

$KCl + NaCl^{(5)}$

これ等のうち，(i)では濃度をかえた時，Peakの位置はほぼ直線的に変化する (直線型) が，(ii)では中間濃度に於て，Peakが長波長側に shift する。(懸垂型)。

懸垂型の例として，図1は $KI - NaI$ 系の最低エネルギーの Peak の変化を示し，図2は $KBr - NaBr$ 系の低エネルギー側の二本の Peak (Brによる doublet) につき，変化の模様を示している。

② 銀ハライド，銅ハライドに於ける混晶。

(i) $AgCl + AgBr^{(7)}$

(ii) $AgI + CuI^{(8)}$ $CuCl + CuBr^{(8)}$

この時も，(i)は直線型，(ii)は著るしい懸垂型となっている。

Ⅲ．混晶にすることによって発生するスペクトル。

I, II, とは内容的に少しちがっており, 混ぜることによって始めて遷移が許されるようになる場合である。

$\text{AgBr} + \text{AgCl}$ (1 mol %) に於て, Brown 等⁽⁹⁾ によって確認されたが, 純粹の AgBr の間接遷移による吸収の立ち上がり, AgCl をまぜることによって変化し, Phonon の出入に対応する構造以外に disorder による吸収構造が明確にとらえられた。上記のうち, 自己主張型 I の例として述べた $\text{KCl} + \text{KBr}$ 系では, 室温に於ける Mahr の測定によると, 各 Peak の位置は才図に示す如く, 濃度に対してほぼ直線的に変化すると報告されているが, 最近我々の方で, 低温で測定してみたところ, Peak によっては直線型でなく, 明らかに懸垂型の振舞いをするもののあることが確かめられた。⁽¹⁰⁾

今迄に確認されている混晶系につき, 上記の分類を才一表にまとめておく。

混晶に於ける基礎吸収を追求する際の目的, ないし意義としては, 現在のところ大別して次の二つのものがあげられる。

- (1) 混晶に於て基礎吸収スペクトル (特にピークの位置) が, 組成と共にどのように変化するかを追求するのが assignment⁽¹¹⁾ の確立にとって, まことに有効である。例えば, $\text{KI} - \text{NaI}$ 混晶系で見られる Peak の変化⁽⁶⁾ の様子から, KI の才二固有吸収ピークのうち最低エネルギーのものが, halogen doublet によるものであることを実験的にかなり確実に主張することができる。即ち, 図 4 で KI の 6.7 eV の Peak は NaI の 6.75 eV の Peak につながることをわかる。NaI の 6.75 eV Peak は, I による doublet であることは, ほぼまちがいないので⁽¹²⁾, KI の 6.7 eV Peak が, やはり I による doublet であると結論できる。

同様の考えは, 現在 Γ Exciton の存否が問題となっている LiCl についても適用できるので, 例えば $\text{LiCl} - \text{NaCl}$ 系の混晶を調べると, この問題について答を出すことが出来そうである。

- (2) 基礎吸収スペクトルに関しては Peak の位置以外に吸収帯の強さや, 形状が問題となる。電子や励起子と格子振動の相互作用が, 直接あるいは, 間接に反映されるので, 理論的な解析も, 種々試みられている。⁽¹³⁾ しかし主として実験技術的な困難の為, I - VII 族については, 詳しい測定の例は

少ない。⁽¹⁴⁾ ただ、吸収端近傍での測定は、詳しくやられているので、純粹結晶で見出されている Urbach の法則⁽¹⁵⁾をよりどころにして、混晶にした場合の変化を追求することができる。最近、KI + NaI 系につき吸収の立ち上りを、詳しく調べたところ、この時もやはり Urbach の法則の成り立つことがわかった。⁽¹⁶⁾

最後に、濃度をどんどん増加した時の、微量不純物による吸収の模様について述べておく。実は、このような立場で行なわれた実験例は、筆者の知る限り、KCl - TlCl 系についての Best⁽¹⁷⁾ の測定があるだけである。

Tl - ハライドの band の構造は、最近いろいろの方法で、攻撃が始まったが、Best の測定を extend するのは一つのアプローチとして大いに意味がある。ただし、結晶構造の違いによる複雑さの加わることは、覚悟しなければならない。同様の意味で、最近我々の研究室では KCl - KI 系を取りあげ、KCl 中に高濃度 (~ 10 %) の I を入れたものにつき、測定を開始した。⁽¹⁸⁾ この場合は結晶構造のくい違いは予想されないので、局在性と band 性との一つの橋渡しをつけることが出来るかも知れない。

KI や NaI 中の Tl については、0.1 mol % 以下の濃度でも $(Tl^+)_2$ の形の dimer による吸収が確認されている。⁽¹⁹⁾ 更に、濃度が増えた時、このような cluster の増加することが予想され、事実、Best の測定にもそれらしいものがあらわれている。従って、上記の例についてもまず cluster による吸収に着目することが重要であると考えられる。

才 I 表

| | 自己主張型 | 融合型 |
|-----|---------------|---|
| 直線型 | KCl - KBr (1) | KCl - RbCl (5) KBr - RbBr (4) KI - RbI (3) AgCl - AgBr (7) |

| | 自己主張型 | 融合型 |
|-----|---|--|
| 懸垂型 | KCl-KBr (10) KCl-KI (18) | KCl-NaCl (5) KBr-NaBr (4) KI-NaI (6) CuCl-CuBr (8) CuBr-CuI (8) AgI-CuI (8) |
| | 他に、結晶構造の異なる母体を混ぜた例として CsI-KI (15) KCl-TlCl (17) がある。 | |

表中 () の中の数字は、文献番号を示す。

- 図 1. KI-NaI系混晶における最も長波長側の peak の位置を濃度に対してえがいてある。 \triangle は両端を結んだ直線からのずれを表わし、実線は図中の式の曲線をあらわす。(中村, 中井^⑥)
- 図 2. KBr-NaBr 系混晶における長波長側のハロゲン doublet の各々につき peak の位置を濃度に対してえがいてある。実線の意味は図 1 と同様。(村田他^④)
- 図 3. KCl-KBr 系混晶の吸収ピークを濃度に対してえがいたもの、○は Br によるピーク、□は Cl によるピークをあらわす。 \triangle は小林, 富来 [J. Phys. Soc. Japan 15 (1960) 1350] の測定値を示す。●は単結晶に於ける吸収端で $K=100\text{ cm}^{-1}$ となる位置をあらわす。点線についての説明は省略する (Mahr^①)
- 図 4. KI-NaI 系混晶の基礎吸収
各スペクトルに濃度を mol% で示してある。KI の 6.7 eV peak が NaI の 6.75 eV peak につながることをわかる。(中村, 中井^⑥)

I-VII族混晶の基礎吸収スペクトル

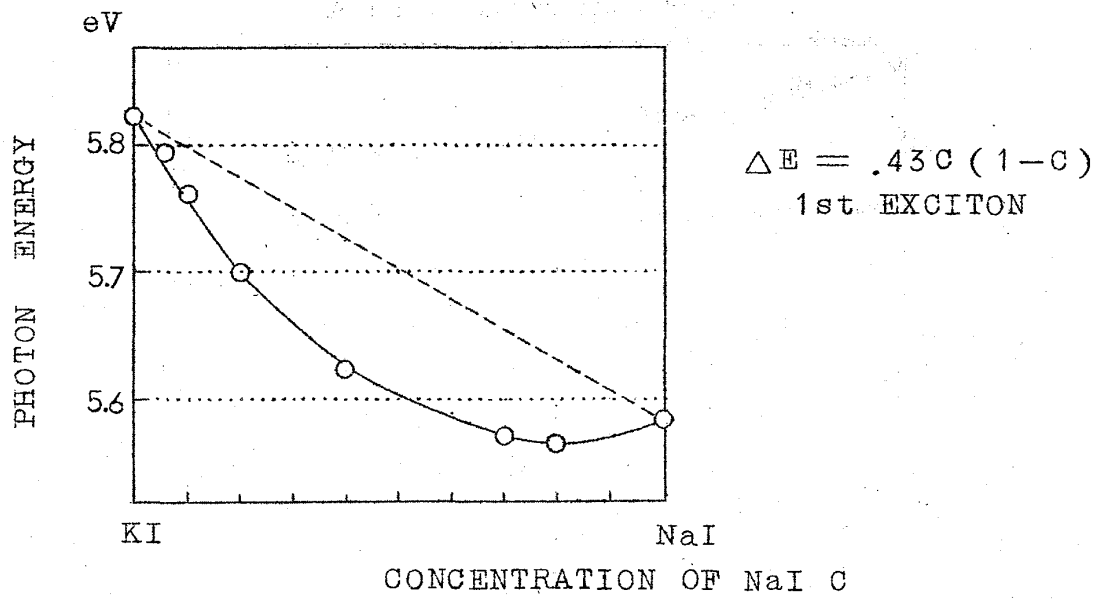


図 1

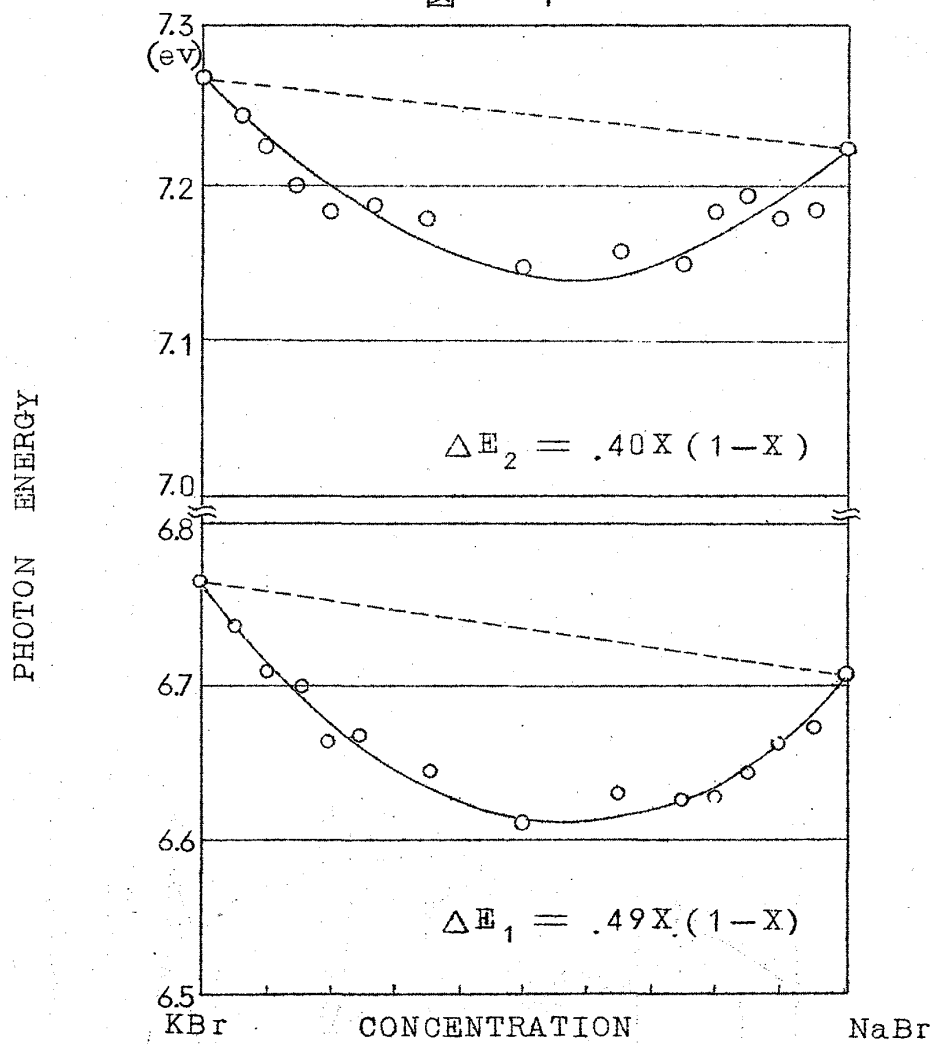


図 2

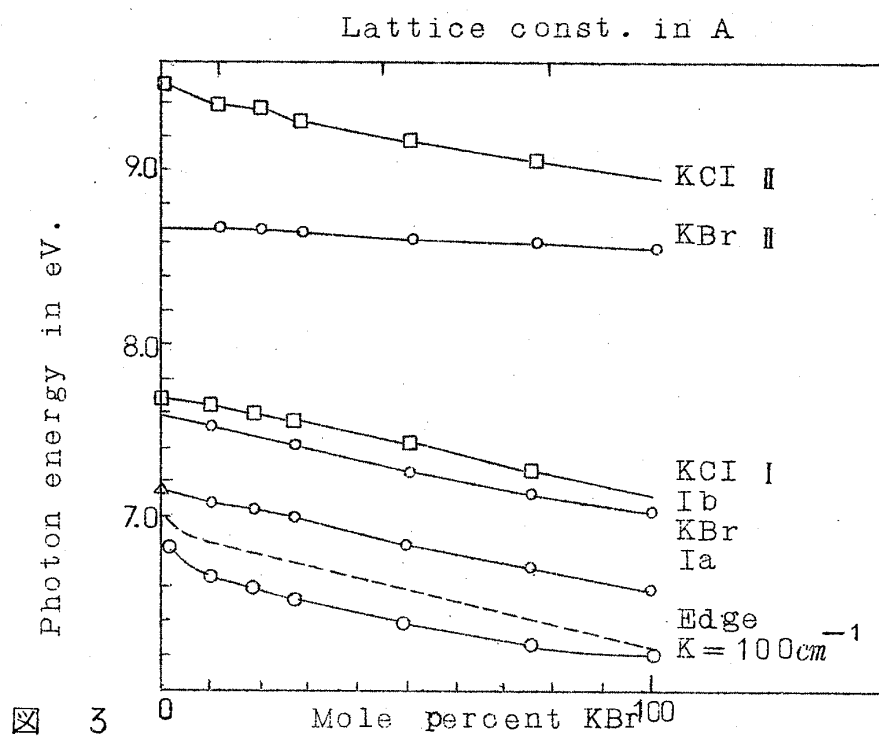


図 3

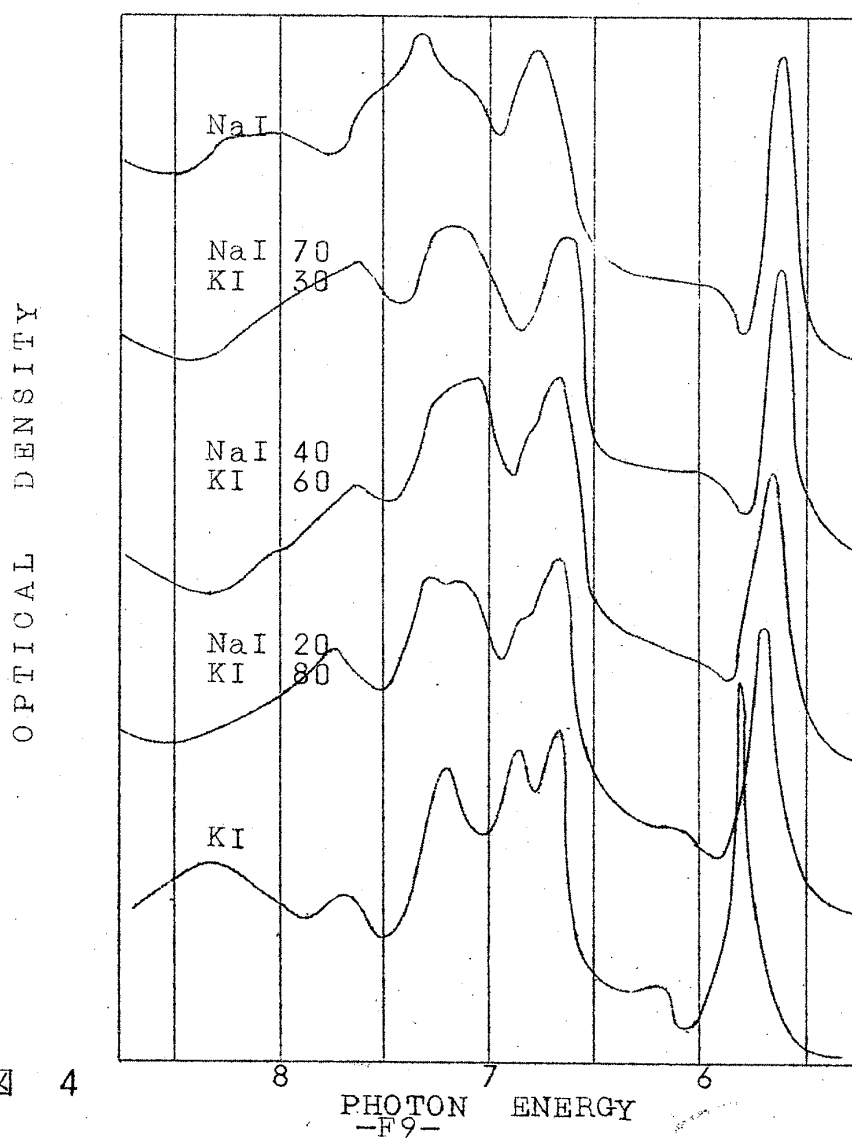


図 4

- (1) H. Mahr: Phys. Rev. 122 (1961) 1464.
- (2) B. Hilsch and R. W. Pohl: Z. Phys. 57 (1929) 145.
K. Nakamura, K. Fukuda, R. Kato, A. Matsui, and
Y. Uchida; J. Phys. Soc. Japan 16 (1961) 1262.
H. Mahr: Phys. Rev. 125 (1962) 1510.
G. Baldini and K. Teegarden: J. Phys. Chem. Solids 27
(1966) 943.
C. J. Delbecq, J. E. Robinson, and P. H. Yuster: Phys.
Rev. 93 (1954) 262.
- (3) K. Nakamura: J. Phys. Soc. Japan 22 (1967) 511.
- (4) Y. Nakai, T. Murata, and K. Nakamura: Japan J. appl.
Phys. Suppl. I 4 (1965) 616.
T. Murata, Y. Nakai, K. Ozawa and K. Kubo JAERI-memo
No. 2421 (1966).
- (5) Y. Nakai, T. Murata, and K. Nakamura: J. Phys. Soc.
Japan 18 (1963) 1481.
- (6) K. Nakamura and Y. Nakai: to be published in J. Phys.
Soc. Japan 22 (1967).
- (7) E. Taglauer and W. Waidelich: Z. Phys. 169 (1962) 90.
- (8) M. Cardona: Phys. Rev. 129 (1963) 69.
- (9) B. L. Joesten and F. C. Brown: Phys. Rev. 148 (1966)
919.
- (10) Y. Nakai and T. Murata: to be published.
- (11) 例えば, J. C. Phillips: Solid state Physics 18 (1966)
56.
- (12) A. B. Kunz: Phys. Rev. 151 (1966) 620.
- (13) R. S. Knox: Theory of Excitons. Academic Press (1963)
Chap. 10.
- (14) T. Tomiki: J. Phys. Soc. Japan 22 (1967) 463.
- (15) T. Miyata and T. Tomiki: J. Phys. Soc. Japan 22 (1967)

中井 祥夫

209.

W. Martienssen: J. Phys. Chem. Solids 2 (1957) 257.

U. Haupt: Z. Phys. 157 (1959) 232.

(16) N. Nagasawa, H. Nakagawa, and Y. Nakai: J. Phys. Soc. Japan 22 (1967) 667.

(17) Karl-J. Best: Z. Phys. 163 (1961) 309.

(18) 中井, 長沢, 中川, 昭和42年度物理学会分科会(広高)発表予定。

(19) P. H. Yuster and C. J. Delbecq: J. Chem. Phys. 21 (1953) 892.

E. Matsui: J. Phys. Soc. Japan 22 (1967) 819.